





**Moulded body reinforced with carbon fibres**

**Patent number:** DE19749462  
**Publication date:** 1999-03-04  
**Inventor:** KRENKEL WALTER DIPL ING (DE); HEIDENREICH  
BERNHARD DIPL ING (DE)  
**Applicant:** DEUTSCH ZENTR LUFT & RAUMFAHRT (DE)  
**Classification:**  
- **International:** C04B35/573; C04B35/80; F16D69/02; C04B35/565;  
C04B35/80; F16D69/02; (IPC1-7): C04B35/573;  
C04B35/80; F16D65/12  
- **European:** C04B35/573; C04B35/80D; F16D69/02C  
**Application number:** DE19971049462 19971110  
**Priority number(s):** DE19971049462 19971110

**Also published as:**

 EP0915070 (A2)  
 EP0915070 (A3)  
 EP0915070 (B8)  
 EP0915070 (B1)

**Report a data error here**

**Abstract of DE19749462**

Silicon is infiltrated into the moulded body to increase its mechanical strength. Production of a moulded body reinforced with carbon fibres comprises infiltrating a porous carbon fibres containing preform of the moulded body made of polymer resin based on phenol and hardening, pyrolysing the green body obtained to convert the polymer resin into carbon into which silicon, preferably in liquid form, is infiltrated at 1400 deg C. Before pyrolysis, the preform infiltrated with polymer resin is heated to a heat treatment temperature which is 20-70 deg C above the temperature at which the polymer resin hardens. The heat treatment temperature is maintained for at least one hour and then the green body is cooled to room temperature at a rate 1-30 deg C/hour. During pyrolysis, the green body is subjected to mechanical pressure which increases with increasing green body thickness. After the pyrolysis has ceased, the green body is cooled to room temperature at a rate of 30-300 deg C/hour.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide



⑮ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑫ Patentschrift  
⑩ DE 197 49 462 C 1

⑥ Int. Cl.<sup>6</sup>  
C 04 B 35/573  
C 04 B 35/80  
F 16 D 65/12

⑦ Aktenzeichen: 197 49 462.5-45  
⑧ Anmeldetag: 10. 11. 97  
⑨ Offenlegungstag: -  
⑫ Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: 4. 3. 99

DE 197 49 462 C 1

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑬ Patentinhaber:

Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt e.V.,  
53175 Bonn, DE

⑭ Vertreter:

Grimm, E., Dipl.-Phys., Pat.-Anw., 63075 Offenbach

⑰ Erfinder:

Krenkel, Walter, Dipl.-Ing., 71272 Renningen, DE;  
Heidenreich, Bernhard, Dipl.-Ing., 71679 Asperg, DE

⑮ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht  
gezogene Druckschriften:

GB 14 57 757

⑮ Verfahren zur Herstellung eines mit Kohlenstoff-Fasern verstärkten, keramisierten Formkörpers und  
Verwendung eines solchen Formkörpers

⑮ Verfahren zur Herstellung eines mit Kohlenstoff-Fasern verstärkten, keramisierten Formkörpers, bei dem in eine Kohlenstoff-Fasern enthaltende, poröse Vorform des Formkörpers Polymerharz, insbesondere ein Polymerharz auf Phenol-Basis, infiltriert und gehärtet wird, der so erhaltene Grünkörper einer Pyrolyse zur Umwandlung des Polymerharzes in Kohlenstoff unterworfen wird und in diesen danach Silizium, vorzugsweise in flüssiger Phase, bei einer Temperatur von mindestens 1400°C infiltriert wird, das mit Kohlenstoff zu Siliziumkarbid reagiert, das dadurch gekennzeichnet ist, daß vor der Pyrolyse die mit Polymerharz infiltrierte Vorform auf eine Wärmebehandlungstemperatur erhitzt wird, die 20°C bis 70°C über der Temperatur liegt, bei der das Polymerharz aushärtet, daß die Wärmebehandlungstemperatur für eine Dauer von mindestens 1 Stunde aufrechterhalten und danach der Grünkörper auf Raumtemperatur mit einer Kühlrate von wenigstens 30°C/h abgekühlt wird, daß während der Pyrolyse der Grünkörper einer mit zunehmender Dicke des Grünkörpers ansteigenden, mechanischen Druckbelastung bzw. Flächenpressung unterworfen wird, und daß nach Abschluß der Pyrolyse der Grünkörper mit Kühlraten im Bereich von 30°C/h bis auf 300°C/h auf Raumtemperatur abgekühlt wird.

DE 197 49 462 C 1

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines mit Kohlenstoff-Fasern verstärkten, keramisierten Formkörpers, bei dem in eine Kohlenstoff-Fasern enthaltende, poröse Vorform des Formkörpers Polymerharz, insbesondere ein Polymerharz auf Phenol-Basis, infiltriert und gehärtet wird, der so erhaltene Grünkörper einer Pyrolyse zur Umwandlung des Polymerharzes in Kohlenstoff unterworfen wird und in diesen danach Silizium, vorzugsweise in flüssiger Phase, bei einer Temperatur von mindestens 1400°C infiltriert wird, das mit Kohlenstoff zu Siliziumkarbid reagiert.

Weiterhin betrifft die Erfindung die Verwendung eines nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Formkörpers.

Ein Verfahren der vorstehend angegebenen Art ist aus der GB-PS 1 457 757 bekannt. Nach dieser Druckschrift werden solche Formkörper hergestellt, die eine Matrix aufweisen, die aus Siliziumkarbid und elementarem Silizium besteht. Dadurch, daß die Matrix des Formkörpers noch in erheblichem Umfang freies Silizium enthält, ist die Verwendung dieses Formkörpers bei Temperaturen, die im Bereich des Schmelzpunkts von Silizium liegen, nicht vorteilhaft. Gerade solche Temperaturen, die im Bereich von 1400°C liegen, können beim Einsatz solcher Formkörper als Reibeinheiten, insbesondere Bremsen, entstehen. Durch das Erweichen des Siliziums bei diesen hohen Temperaturen ist eine ausreichende Bremswirkung nicht mehr gewährleistet. Außerdem können die mechanischen Eigenschaften solcher Formkörper stark beeinträchtigt werden. Weiterhin liegt das Problem vor, daß sich dann, wenn flüssiges Silizium auf Erstarrungstemperatur abgekühlt wird, das Silizium ausdehnt und somit innere Spannungen in dem Formkörper entstehen, die seine Brauchbarkeit in Frage stellen bzw. zumindest stark beeinflussen.

Ausgehend von dem vorstehend angegebenen Stand der Technik und der aufgezeigten Problematik liegt der vorliegenden Erfindung die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren der eingangs genannten Art derart weiterzubilden, daß der Formkörper nach der Infiltration des Siliziums einen Gehalt an freiem Silizium aufweist, der kleiner 2% bezogen auf die Masse des Formkörpers beträgt und dessen Porosität kleiner 5% bezogen auf das Gesamtvolumen des Formkörpers ist.

Die vorstehende Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß vor der Pyrolyse die mit Polymerharz infiltrierte Vorform auf eine Wärmebehandlungstemperatur erhitzt wird, die 20°C bis 70°C über der Temperatur liegt, bei der das Polymerharz aushärtet, daß die Wärmebehandlungstemperatur für eine Dauer von mindestens 1 Stunde aufrechterhalten und danach der Grünkörper auf Raumtemperatur mit einer Kühlrate von wenigstens 30°C/h abgekühlt wird, daß während der Pyrolyse der Grünkörper einer mit zunehmender Dicke des Grünkörpers ansteigenden, mechanischen Druckbelastung, insb. Flächenpressung, unterworfen wird, und daß nach Abschluß der Pyrolyse der Grünkörper mit Kühlraten im Bereich von 30°C/h bis 300°C/h auf Raumtemperatur abgekühlt wird.

Durch diese Vorbehandlung der Vorform vor der Infiltration des Siliziums werden, insbesondere durch die definierte Wärmebehandlung und die Druckbelastung bzw. Flächenpressung während der Pyrolyse, und durch die definierte Abkühlung des Grünkörpers nach der Pyrolyse auf Raumtemperatur Porositäten in Form von translaminaren Rissen oder Kanälen erzeugt. Damit wird sichergestellt, daß nach der Infiltration von Silizium in diese Porenstruktur und nach der Silizierung der Anteil an freiem Silizium, bezogen auf die Masse des Formkörpers, kleiner 2% beträgt und die Po-

rosität 5% bezogen auf das Gesamtvolumen nicht übersteigt. Dieser geringe Anteil an freiem Silizium stellt sicher, daß der Formkörper hohen Temperaturbelastungen stand hält, die bis in den Bereich der Schmelztemperatur von Silizium und darüberhinaus reichen. Weiterhin werden durch die definierte Wärmebehandlung Spannungen in der Vorform des Formkörpers abgebaut und damit die Verzugs- und Delaminationsgefahr während der anschließenden, vorzunehmenden Pyrolyse verringert. Außerdem führt die Temperaturbehandlung während der Silizierung bei einer Temperatur von < 1800°C für eine Zeitdauer von mindestens 3 Stunden oder bei einer Temperatur von > 1800°C bis etwa 2100°C für eine Zeitdauer von weniger als 3 Stunden zu niedriger Porosität und niedrigen, freien Siliziumgehalten.

Das erfindungsgemäße Verfahren bringt weiterhin den Vorteil mit sich, daß zur Herstellung des Formkörpers Lang- bzw. Endlosfasern aus Kohlenstoff einsetzbar sind. Solche Lang- bzw. Endlosfasern führen wiederum zu einem Formkörper, der eine hohe mechanische Festigkeit besitzt. Beispielsweise kann die Biegefestigkeit im Bereich von 50 MPa oder sogar darüber liegen. Auch zeichnet sich der nach dem Verfahren hergestellte Formkörper durch einen geringen Verzug und eine hohe Formtreue in allen Prozessschritten aus. Dies bedeutet, daß der sich ergebende Formkörper während der einzelnen Fertigungsschritte bereits mit der Endform angenäherten Maßen dimensioniert werden kann. Dies gilt auch bei der Grünkörperherstellung und der Pyrolyse, da der Schwund gering ist. Somit ist auch keine Zugabe von Pulvern zur Reduzierung des Schwunds bzw. der Porosität notwendig. Von Vorteil bei dieser Verfahrensweise ist, daß der Grünkörper damit nur aus zwei Ausgangswerkstoffen besteht; einerseits dem Fasergerüst und andererseits einer Matrix aus Flüssigpolymer, d. h. es werden Pulverzugaben in die Matrix vermieden bzw. nicht notwendig, was fertigungstechnisch Vorteile dahingehend mit sich bringt, daß bei der Fertigung und Infiltration der Fasergerüste eine schnelle Infiltration möglich ist und große Bauteile herstellbar sind, da aufgrund des nicht vorhandenen Pulvers ein Ausschweben solcher Pulver nicht gegeben ist. Erfindungsgemäße Formkörper können weiterhin mit Fasergehalten gefertigt werden, die bis zu 70 Volumen-% bezogen auf das Gesamtvolumen des Formkörpers betragen. Solche hohen Gehalte an Kohlenstoff-Fasern führen zu einer hohen Festigkeit des Endkörpers mit einem geringen Schwund während der einzelnen Fertigungsschritte. Das Verfahren erlaubt darüberhinaus einen lokal unterschiedlichen Werkstoffaufbau durch Einstellung der Faserorientierung und/oder des Fasergehalts, wodurch günstige, werkstoffgerechte Krafteinleitungen in das aus dem Formkörper hergestellte Bauteil, je nach Anforderungen, möglich sind. Um eine gleichmäßige Durchdringung, beispielsweise einer Gewebeforform aus Kohlenstoff-Fasern mit Polymerharz zu gewährleisten, wird bevorzugt das Polymerharz über eine Gewebeschnittkante (d. h. eine Kante, die senkrecht bzw. quer zu den Gewebelagen liegt) parallel zu den Gewebelagen und über die gesamte Dicke der Vorform in die Vorform injiziert. Hierbei kann der Vorkörper in eine entsprechende Aufnahme eingebracht werden, so daß die Gewebeschnittkanten frei verbleiben, über die dann das Polymerharz definiert injiziert wird. Die Infiltration des Polymerharzes sollte hierbei mit einer Druckdifferenz von 0,1 bar bis 10 bar erfolgen. Darüberhinaus sollte die Vorform vor der Injizierung des Harzes entgast werden, um flüchtige Bestandteile zu entfernen. Als Polymerharz eignet sich insbesondere ein mit Wasser oder Alkohol (z. B. Ethanol) gelöstes Phenol vom Typ Resol, wobei allerdings ein solches, das in Wasser gelöst ist, zu bevorzugen ist. Ein solches Phenolharz ist preisgünstig und erfordert, insbesondere aufgrund der Löslichkeit in

Wasser, keine umwelttechnischen Maßnahmen, die ansonsten bei anderen flüchtigen Lösungsmitteln erforderlich wären.

Gemäß einer weiteren Maßnahme wird die Wärmebehandlung der mit Harz infiltrierten Vorform in Luftatmosphäre bei Umgebungsdruck durchgeführt. Die Wärmebehandlung, wie sie erfindungsgemäß angegeben ist, führt zur Bildung von definierten Rißstrukturen, die die Segmentierung der Matrix, d. h. die Ausbildung der translaminaren Matrixkanäle bei der Pyrolyse beeinflussen. Dies erfolgt beispielsweise dadurch, daß ein späteres (nach der Pyrolyse vorliegendes) Mikrorißmuster ansatzweise bereits vor der Pyrolyse vorliegt, wodurch die Gefahr von großflächigen Fehlstellen, wie zum Beispiel Delamination, deutlich verringert wird. Damit wird der Aufbau einer Mikrostruktur mit Spaltbreiten zwischen 5 µm und 25 µm für die anschließende Silizierung begünstigt. Mit diesen Spaltbreiten kann ein Gehalt an freiem Silizium nach der Silizierung kleiner 2% erreicht werden. Ein weiterer Vorteil dieses Verfahrens ist derjenige, daß nur eine einmalige Pyrolyse und nur eine einmalige Silizierung nötig sind, die den Vorteil mit sich bringen, daß eine Nachinfiltration der Matrix entfällt und daß damit ein schneller Prozeßverlauf gewährleistet ist.

Der Abbau von Spannungen, die in der Vorform des Formkörpers entstehen, kann für die Vorform schonend dadurch durchgeführt werden, daß zur Erreichung der Wärmebehandlungstemperatur die Wärmebehandlung in Stufen mit unterschiedlichen Aufheizraten durchgeführt wird. Diese Aufheizraten von Raumtemperatur bis auf Wärmebehandlungstemperatur liegen im Bereich von 30°C/h bis 300°C/h.

Es wurde festgestellt, daß durch eine mechanische Druckbelastung, insb. Flächenpressung, indem der Grünkörper mit gelochten und/oder genuteten Graphit- oder Stahlplatten während der Pyrolyse beschwert wird, die Rißbildung im Grünkörper so beeinflusst wird, daß Spaltbreiten zwischen 5 µm und 25 µm erreicht werden, insbesondere auch unter dem Gesichtspunkt, daß die Entstehung von Delaminationen verhindert wird. Bei dieser Mikrorißstruktur mit Spaltbreiten zwischen 5 µm und 25 µm, die nach der Pyrolyse erhalten wird, wird ein Gehalt an freiem Silizium von kleiner 2% nach der Infiltration von Silizium sichergestellt. Die Flächenpressung sollte bevorzugt mit genuteten Platten durchgeführt werden, wobei der Anteil der Kontaktflächen zwischen den Nuten, die auf der Vorform des Formkörpers aufliegen, zwischen 30% und 60% der Gesamtplattenfläche liegt. Solche Platten sollten vorzugsweise von zwei gegenüberliegenden Seiten an dem Grünkörper anliegen. Es hat sich gezeigt, daß bei einem Laminataufbau mit zweidimensionalen Gewebeschichten nur eine Druckbelastung senkrecht zu den Gewebeschichten erforderlich ist. Weiterhin wurde festgestellt, daß die nötige Flächenpressung mit zunehmender Bauteildicke ansteigt. Die jeweilige, minimale, erforderliche Flächenpressung in Form des anzuwendenden Drucks  $P$  (der Druck auf den Vorkörper während der Pyrolyse) kann aus  $P = 100 + 0,65 \cdot t$  [N/m<sup>2</sup>] errechnet werden, wobei  $t$  die Wandstärke der Vorform in [mm] angibt, und zwar in Richtung der Druckbeaufschlagung.

Durch eine gleichmäßige Verteilung der mechanischen Druckbelastung auf den Grünkörper wird sichergestellt, daß während der Pyrolyse der Grünkörper stabilisiert ist und ein Verzug verhindert wird.

Um die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens zu erhöhen, kann die Pyrolyse mehrerer Grünkörper in gestapelter Anordnung durchgeführt werden. Hierbei werden im wechselnden Aufbau genutete Druckplatten und Grünkörper so geschichtet, daß sich ein Stapel bildet.

Vorzugsweise sollte die Pyrolyse unter Inertgas oder bei

einem Druck  $\leq 1$  mbar durchgeführt werden; hierdurch wird erreicht, daß eine Oxidation des Grünkörpers vermieden und eine hohe Kohlenstoffausbeute des Polymerharzes erzielt wird. Falls Inertgas eingesetzt wird, sollte vorzugsweise Stickstoff verwendet werden, dessen Reinheit wenigstens 99,96% beträgt. Außerdem sollten Spülgasraten des Schutzgases bei Verwendung von Schutzgas von bis zu 30 l/min pro Kubikmeter Ofenvolumen eingestellt werden, um einen leichten und sicheren Abtransport der freigesetzten Gase während der Pyrolyse zu gewährleisten.

In Bezug auf die vorstehend angegebenen Vorteile wird verfahrensgemäß die Pyrolyse mit Heiz- und Kühlraten im Bereich von 30°C/h bis 300°C/h, bevorzugt mit Heiz- und Kühlraten von 100°C/h, durchgeführt.

Es hat sich bewährt, die Pyrolyse in drei Heizstufen durchzuführen, wobei die erste Heizstufe bis zur Wärmebehandlungstemperatur mit einer Heizrate im Bereich von 50°C/h bis 300°C/h, die zweite Heizstufe mit einer Heizrate im Bereich von 5°C/h bis 300°C/h, bis wenigstens 70% der Umwandlung des Polymerharzes in Kohlenstoff erfolgt ist, und die dritte Heizstufe mit einer Heizrate im Bereich von 50°C/h bis 300°C/h bis zur Pyrolyse-Endtemperatur durchgeführt werden. Besonders gute Ergebnisse werden dann erzielt, wenn die erste Heizstufe mit einer Heizrate von etwa 100°C/h durchgeführt wird, während die zweite Heizstufe mit einer Heizrate von etwa 10°C/h und die dritte Heizstufe mit einer Heizrate von etwa 100°C/h durchgeführt werden sollten.

Für eine gleichmäßige Siliziuminfiltration sollte eine im wesentlichen konstante Temperatur während der gesamten Infiltration aufrechterhalten werden. Die Zeitdauer, während der die zur Infiltration notwendige Temperatur beibehalten werden soll, hängt stark von der ausgewählten Temperatur ab, wobei mit höherer Temperatur die Zeitdauer, die für die Infiltration erforderlich ist, abnimmt. Falls eine Temperatur während der Infiltration von kleiner 1800°C eingestellt wird, sollte diese Temperatur mindestens 3 Stunden aufrechterhalten werden. Wird allerdings für die Siliziuminfiltration eine Temperatur im Bereich von 1800°C bis etwa 2100°C gewählt, sollte die Zeitdauer, für die diese Temperatur aufrechterhalten wird, weniger als drei Stunden betragen.

Falls die Vorform aus einem Gewebelaminat aus Kohlenstoff-Fasern aufgebaut ist, wird das Silizium quer zu der Schichtstruktur des Laminataufbaus zugeführt. Um die Reaktion des infiltrierten Siliziums mit freiem Kohlenstoff, der nach der Pyrolyse vorhanden ist, reproduzierbar zu gestalten, sollte ein Silizium eingesetzt werden, das Verunreinigungen von weniger als 9 ppm enthält.

Um mehrere pyrolysierte Vorkörper gleichzeitig mit flüssigem Silizium zu infiltrieren, werden die Grünkörper in übereinander angeordneten Graphitwannen eingelegt derart, daß jeweils der Boden einer Graphitwanne auf dem Rand der darunterliegenden Graphitwanne aufliegt. Darüberhinaus wird jede Graphitwanne mit einem Trennmittel versehen. Vorzugsweise handelt es sich um eine Suspension, die eine wäßrige Lösung aus Bornitridpulver und einem Haftvermittler enthält. Dieses Trennmittel aus Bornitridpulver und Haftvermittler wird auf die Flächen der Wanne aufgebracht und verbleibt, nach dem Entfernen des infiltrierten Formkörpers aus der Wanne, auf den Wannenflächen. Ein solches Trennmittel beeinflusst darüberhinaus nicht den Formkörper in seiner Struktur oder in sonstiger Weise.

Da mit der erfindungsgemäßen Verfahrensweise der Schwund, der darüberhinaus sehr gering ist, definiert und reproduzierbar eingestellt werden kann, ist es möglich, zwischen der Pyrolyse des Grünkörpers und dessen nachfolgender Silizierung diesen unter Berücksichtigung von einfachen

Maßänderungen zu dimensionieren, wobei diese Maßänderung etwa 2% bezogen auf die Dimensionen des pyrolysierten Grünkörpers beträgt, um die gewünschten Endmaße zu erzielen. Eine Endbearbeitung des keramisierten Formkörpers ist, wenn überhaupt, nur in geringem Umfang erforderlich, da aufgrund der Maßzugabe bei der Bearbeitung des pyrolysierten Grünkörpers die Maßänderung, die während der Silizierung auftritt, kleiner 2% beträgt. Durch die Maßhaltigkeit, die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erzielt werden kann, sind, wenn überhaupt, nur geringe Nachbearbeitungsschritte notwendig, um die gewünschten Dimensionen einzuhalten bzw. zu erreichen. Hierdurch ist gewährleistet, daß Schutzschichten, die sich während der Silizierung ausbilden, verbleiben und als Funktionsoberflächen verwendet werden können. Bei einer zu starken Nachbearbeitung würden ansonsten diese Schutzschichten größtenteils oder gänzlich entfernt werden. Solche Schutzschichten, die erhalten werden, können insbesondere als Korrosions- und Oxidationsschutzschichten verwendet werden, was besonders vorteilhaft beim Herstellen von Bremsschreiben gemäß der erfindungsgemäßen Verfahrensweise ist.

#### Ausführungsbeispiel

Nachfolgend wird die Fertigung eines plattenförmigen Formkörpers mit Endmaßen von 286 mm×286 mm×14 mm beschrieben.

Als Ausgangsmaterial werden symmetrische Kohlenstoff-Fasergewebe verwendet mit folgenden Spezifikationen:

- HT Kohlenstoff-Fasern mit 12 000 Filamenten (HT bedeutet hochfeste Fasern)
- Gewebe mit Leinwandbindung aus HT-Fasern
- Flächengewicht 460 g/m<sup>2</sup>
- Phenolharz vom Typ Resol mit einer Viskosität von ca. 100 mPa · s, einer Kohlenstoffausbeute von etwa 60% und einem Lösungsmittelanteil von ca. 15% (Wasser).

Die Herstellung der Vorform wird wie folgt vorgenommen:

Es werden Gewebelagen mit einer Größe von 303,5 mm×303,5 mm aus der Gewebbahn (1 m breit) geschnitten. Dann erfolgt eine Trocknung der einzelnen Gewebelagen bei 110°C für 2 Stunden. Anschließend werden 58 solcher Gewebelagen in eine Gewebekammer eingelegt. Das Überinandestapeln der einzelnen Gewebelagen erfolgt unter ständigem Wechsel von Kett- und Schußrichtung der Kohlenstoff-Fasern. Die Faserorientierung in jeder Lage entspricht somit 0° und 90°.

#### Harzinfiltration

Das zu infiltrierende Polymerharz wird in einer Menge von 1200 g in eine Harzkammer eingebracht. Die Harzkammer sowie die Gewebekammer werden auf Infiltrationstemperatur von 70°C erhitzt und gleichzeitig durch Anlegen von Unterdruck -0,3 bar entgast. Anschließend erfolgt die Infiltration des Harzes über einen Verbindungskanal in die Vorform aus Kohlenstoff-Fasergewebe. Die Infiltration erfolgt in vertikaler Richtung unter Erhöhung des Differenzdrucks zwischen Harz- und Gewebekammer in mehreren Schritten von 0,3 auf 2 bar. Das Harz wird gleichmäßig über die Schnittkante der Gewebelagen, d. h. die Stirnseite der Vorform, infiltriert. Nach der Infiltration erfolgt ein Ausgasen flüchtiger Bestandteile des infiltrierten Polymerharzes, eine Spülung mit weiterem, frischen Polymerharz aus der Harz-

kammer zum Entfernen von verunreinigtem Harz (Faserteilchen, Entgasungsprodukte, usw.) über die der Harzzuführseite gegenüberliegenden Seite der Gewebekammer, bis der Formkörper vollständig mit reinem Harz durchsetzt ist. Nach dem Infiltrieren wird das Polymerharz bei 150°C eine Stunde gehärtet und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Anschließend wird der so hergestellte Grünkörper, der Außenmaße von 305 mm×305 mm×15,6 mm besitzt, aus der Gewebekammer entnommen.

#### Wärmebehandlung

Der so hergestellte Grünkörper wird dann einer Wärmebehandlung unter Luftatmosphäre bei Umgebungsdruck unterworfen. Der Wärmebehandlungszyklus ist in Fig. 1, die die Temperatur in Abhängigkeit von der Zeit in einer graphischen Darstellung zeigt, dargestellt. Hiernach erfolgt ein Aufheizen von Raumtemperatur zunächst auf 180°C mit einer Heizrate von 30°C/h (somit für eine Dauer von ca. 5 Stunden). Beim Erreichen der Temperatur von 180° wird diese Temperatur für eine Stunde aufrechterhalten; für Bauteile mit besonders großer Wandstärke (größer 10 mm) sind Haltezeiten bis zu 8 Stunden einzuhalten. Danach erfolgt eine Abkühlung unter einer definierten Abkühlrate, die etwa 30°C/h beträgt, bis Raumtemperatur erreicht wird. Die Gesamtzeit der Wärmebehandlung ergibt sich mit ca. 11 Stunden.

#### Mechanische Zwischenbearbeitung

An dieser Stelle des Verfahrensablaufs wird eine mechanische Zwischenbearbeitung durchgeführt, um eventuelle Dimensionsungenauigkeiten des Grünkörpers auszugleichen und ihn auf etwa Endabmessung inklusive einer Maßzugabe zu bearbeiten. Hierbei wird der Grünkörper auf Dimensionen von 288 mm×288 mm×15,6 mm mittels Diamantsäge besäumt. Nach dieser mechanischen Zwischenbearbeitung erfolgt eine Trocknung des Grünkörpers bei 110°C für 2 Stunden.

#### Pyrolyse des Grünkörpers

Zwei Grünkörper 1, wie sie vorstehend beschrieben sind, werden, wie in Fig. 2 dargestellt ist, zwischen genuteten Graphitplatten 2, 3 und 4 zwischengefügt, wobei die Graphitplatten 2 und 4 nur auf der dem Grünkörper 1 zugewandten Seite genutet sind, während die Graphitplatte 3 auf Ober- und Unterseite eine genutete Fläche aufweist. Die Nuten 5 sind in zwei senkrecht zueinander verlaufenden Richtungen derart ausgeführt, daß jeweils Erhebungen 6 gebildet sind, die die Anlageflächen für den Grünkörper 1 bilden. Die Nuten 5 dienen dazu, während der Pyrolyse auftretende Gase abzuführen. Hierzu können auch zusätzlich Bohrungen 7 vorgesehen werden. Die Masse der oberen Graphitplatte 2 betrug 10 kg, die Masse der mittleren Graphitplatte 3 ebenfalls 10 kg. Dadurch ergibt sich eine Druckbelastung von etwa 1200 N/m<sup>2</sup> für den oberen Grünkörper 1 und von etwa 2600 N/m<sup>2</sup> für den unteren Grünkörper 1. Die Anordnung wird in eine Ofenkammer eingebracht, aus der nach deren Schließen die Luft abgesaugt wird. Anschließend wird die Ofenkammer mit Stickstoff unter einer Rate von 30 l/min gespült.

Der Pyrolysezyklus wird unter Beibehaltung des Spülens mit Stickstoff unter einer Rate von 30 l/min gestartet. Hierbei wird ein Temperaturprofil in dem Ofen eingestellt, wie es in Fig. 3 dargestellt ist. Zunächst erfolgt ein schnelles Aufheizen auf 180°C (Wärmebehandlungstemperatur) mit einer Aufheizrate von 100°C/h. Nach Erreichen dieser Tem-

peratur von 180°C erfolgt ein weiteres Aufheizen auf eine Temperatur von 570°C unter einer Heizrate von 10°C/h. (Die einzelnen Dauern der Heizabschnitte sind der Fig. 3 unmittelbar zu entnehmen, wobei der untere (in Klammern gesetzte) Zahlenbereich die mögliche Variationsbreite zeigt, während der obere Wert die bevorzugte Aufheizrate darstellt). Die zweite Heizstufe wird so lange durchgeführt, bis eine Umwandlung von wenigstens 70% des Polymerharzes in Kohlenstoff erfolgt ist (in dem gezeigten Beispiel beträgt diese Zeitdauer ca. 39 Stunden).

In der dritten Heizphase erfolgt ein schnelles Aufheizen von 570°C auf 900°C, wobei 900°C die maximale Pyrolysetemperatur darstellt. Die Aufheizrate liegt bei etwa 100°C/h. In Bezug auf die Zeitdauer wird wiederum auf Fig. 3 verwiesen. Danach erfolgt ein schnelles Abkühlen von 900°C auf Raumtemperatur mit einer Abkühlrate von 100°C/h, gegebenenfalls unter Zwangskühlung.

Der Grünkörper wird nun dem Ofen entnommen und es folgt eine Prüfung in Bezug auf Porosität, Dichte und größere Fehlstellen (z. B. Lunker oder Delamination). Unter Einhaltung der vorstehend angegebenen Parameter sind Fehlstellen nicht festzustellen. Falls dennoch eine solche Delaminierung aufgrund irgendwelcher Unregelmäßigkeiten auftreten sollte, wird dieses Bauteil ausgesondert.

Die pyrolysierten Grünkörper, dem Ofen entnommen, besitzen jeweils Außenabmessungen von 288 mm×288 mm×14,3 mm.

#### Siliziuminfiltration

In dem beschriebenen Beispiel wird Silizium flüssig in den pyrolysierten Grünkörper infiltriert. Allerdings besteht auch die Möglichkeit, Silizium in Dampfform in die Rißstruktur des Grünkörpers zu infiltrieren.

Die Infiltration des flüssigen Siliziums erfolgt in einer Graphitwanne mit einem Durchmesser von 420 mm. Die Graphitwanne wird zunächst mit einer Bornitridsuspension beschichtet, die mit einem Pinsel aufgetragen wird. Danach wird die Fläche des Grünkörpers (288 mm×288 mm) in der beschichteten Graphitwanne mittig markiert. Auf diese markierte Fläche werden dann 480 g Siliziumgranulat in einer gleichmäßig dicken Schicht aufgebracht. Anschließend erfolgt das Auflegen des pyrolysierten Grünkörpers auf die mit Granulat bedeckte Fläche, woraufhin weitere 240 g Siliziumgranulat gleichmäßig auf den Grünkörper aufgebracht werden. Insgesamt werden so in die Graphitwanne 720 g Siliziumgranulat gleichmäßig eingebracht, was 45 Masse-Prozent des pyrolysierten Grünkörpers entspricht. Das Granulat besitzt eine Korngröße bis 15 mm und eine Verunreinigung von geringer 9 ppm. Die Graphitwanne wird dann mit einem Graphitdeckel, der ebenfalls mit Bornitridsuspension bestrichen ist, abgedeckt. Nach dem Schließen des Ofens erfolgt eine Absaugung der Luft innerhalb der Graphitwanne und eine Spülung mit Stickstoff. Anschließend wird ein Druck in der Ofenkammer von  $10^{-2}$  mbar eingestellt und aufrechterhalten.

Der Ofen wird nun mit einem Temperaturprofil aufgeheizt, wie dieses in Fig. 4 dargestellt ist. Zunächst erfolgt eine Aufheizung auf 900°C in einer ersten Heizstufe unter einer Aufheizrate von etwa 100°C/h. Diese erste Aufheizperiode wird über etwa 9 Stunden durchgeführt. Danach wird die Aufheizrate herabgesetzt auf 60°C/h, bis dann eine Temperatur von 1650°C erreicht wird, die oberhalb der Schmelztemperatur von Silizium liegt. Diese Temperatur von 1650°C wird dann für 4 Stunden gehalten, so daß gewährleistet ist, daß das flüssige Silizium von der Oberseite und der Unterseite durch Kapillarwirkung in den Grünkörper infiltriert wird. Hiernach erfolgt eine Abkühlung mit einer Kühl-

rate von etwa 100°C/h bis auf Raumtemperatur. Nach Erreichen einer Temperatur von 50°C wird mit Stickstoff gespült unter Einstellung von Atmosphärendruck. Das Bauteil wird entnommen und zeigt eine Außenabmessung von 286 mm×286 mm×14 mm. Das Bauteil wird dann einer Qualitätskontrolle in Bezug auf Delamination, Restporosität und Dichte mittels Ultraschall- und/oder Röntgenprüfung unterworfen.

Das gemäß der vorstehenden Verfahrensweise hergestellte Formteil zeigt folgende Werte:

Anteil an freiem Si: 1,2%

Dichte: 1,92 g/cm<sup>3</sup>

Restporosität: 5% bezogen auf das Gesamtvolumen

3-Punkt-Biegefestigkeit = 80 MPa ( $l/d = 5$ ,  $l$  = Auflagerabstand und  $d$  = Dicke des Formkörpers)

Faservolumengehalt: 64%

Keramikmassengehalt (= SiC-Massengehalt): 39%.

Entsprechend der vorstehend angegebenen Verfahrensweise können, unter entsprechender Dimensionsierung des Grünkörpers, Bauteile so ausgelegt werden, daß sie auf Endmaß gefertigt werden, beispielsweise Bremsscheiben oder Bremsbeläge.

Eine Endbearbeitung der Oberfläche kann in geringem Umfang mittels Diamantsägen, -Bohren oder -Schleifern erfolgen.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines mit Kohlenstoff-Fasern verstärkten, keramisierten Formkörpers, bei dem in eine Kohlenstoff-Fasern enthaltende, poröse Vorform des Formkörpers Polymerharz, insbesondere ein Polymerharz auf Phenol-Basis, infiltriert und gehärtet wird, der so erhaltene Grünkörper einer Pyrolyse zur Umwandlung des Polymerharzes in Kohlenstoff unterworfen wird und in diesen danach Silizium, vorzugsweise in flüssiger Phase, bei einer Temperatur von mindestens 1400°C infiltriert wird, das mit Kohlenstoff zu Siliziumkarbid reagiert, **dadurch gekennzeichnet**, daß vor der Pyrolyse die mit Polymerharz infiltrierte Vorform auf eine Wärmebehandlungstemperatur erhitzt wird, die 20°C bis 70°C über der Temperatur liegt, bei der das Polymerharz aushärtet, daß die Wärmebehandlungstemperatur für eine Dauer von mindestens 1 Stunde aufrechterhalten und danach der Grünkörper auf Raumtemperatur mit einer Kühlrate von wenigstens 30°C/h abgekühlt wird, daß während der Pyrolyse der Grünkörper einer mit zunehmender Dicke des Grünkörpers ansteigenden, mechanischen Druckbelastung, insb. Flächenpressung, unterworfen wird, und daß nach Abschluß der Pyrolyse der Grünkörper mit Kühlraten im Bereich von 30°C/h bis 300°C/h auf Raumtemperatur abgekühlt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß bei einer Vorform mit einem Gewebeaufbau aus Kohlenstoff-Fasern das Polymerharz über eine Gewebeschnittkante und über die gesamte Dicke der Vorform in die Vorform injiziert wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Wärmebehandlung in Luftatmosphäre bei Umgebungsdruck durchgeführt wird.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Erhitzung auf die Wärmebehandlungstemperatur in Stufen mit unterschiedlichen Aufheizraten durchgeführt wird.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Erhitzung von Raumtemperatur bis auf Wärmebehandlungstemperatur mit Heizraten im Be-

reich von 30°C/h bis 300°C/h durchgeführt wird.

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Flächenpressung durch Beschwerung des Grünkörpers mit gelochten und/oder genuteten Graphit- oder Stahlplatten durchgeführt wird.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Flächenpressung mit genuteten Platten durchgeführt wird, deren nicht genutete Kontakt-Fläche jeweils zwischen 30% und 60% der Gesamtplattenfläche liegt.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1, 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß die mechanische Druckbelastung bzw. Flächenpressung mindestens mit einem Druck durchgeführt wird, der sich aus  $P = 100 + t \times 65$  [N/m<sup>2</sup>] errechnet, wobei  $t$  = Wandstärke der Vorform in [mm] ist.

9. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß bei einer Vorform mit einem Laminataufbau mit zweidimensionalen Gewebeschichten aus Kohlenstoff-Fasern die mechanische Druckbelastung senkrecht zu den Gewebeschichten gleichmäßig verteilt wird.

10. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Pyrolyse mehrerer Grünkörper im Stapel durchgeführt wird, wobei im wechselnden Aufbau genutete Druckplatten und Grünkörper den Stapel bildend angeordnet sind.

11. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Pyrolyse in Luftatmosphäre bei einem Druck  $\leq 1$  mbar oder unter Inertgas durchgeführt wird.

12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Pyrolyse unter Stickstoff durchgeführt wird, dessen Reinheit wenigstens 99,96% beträgt.

13. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Pyrolyse mit Heiz- und Kühlraten im Bereich von 30°C/h bis 300°C/h, bevorzugt mit Heiz- und Kühlraten von 100°C/h, durchgeführt wird.

14. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Pyrolyse in drei Heizstufen durchgeführt wird, wobei die erste Heizstufe bis zur Wärmebehandlungstemperatur mit einer Heizrate im Bereich von 50°C/h bis 300°C/h, die zweite Heizstufe mit einer Heizrate im Bereich von 5°C/h bis 300°C/h, bis wenigstens 70% der Umwandlung des Polymerharzes in Kohlenstoff erfolgt sind, und die dritte Heizstufe mit einer Heizrate im Bereich von 50°C/h bis 300°C/h bis zur Pyrolyse-Endtemperatur durchgeführt werden.

15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß die erste Heizstufe mit einer Heizrate von etwa 100°C/h durchgeführt wird.

16. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß die zweite Heizstufe mit einer Heizrate von etwa 10°C/h durchgeführt wird.

17. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß die dritte Heizstufe mit einer Heizrate von etwa 100°C/h durchgeführt wird.

18. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß während der Siliziuminfiltration eine im wesentlichen konstante Temperatur aufrechterhalten wird, wobei die Zeitdauer der Aufrechterhaltung mit der Höhe der Temperatur abnimmt.

19. Verfahren nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, daß während der Siliziuminfiltration eine Temperatur von  $< 1800^\circ\text{C}$  für eine Zeitdauer von mindestens 3 Stunden aufrechterhalten wird.

20. Verfahren nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, daß während der Siliziuminfiltration eine Temperatur von  $> 1800^\circ\text{C}$  bis etwa  $2100^\circ\text{C}$  für eine

Zeitdauer von weniger als 3 Stunden aufrechterhalten wird.

21. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß bei einer Vorform mit Laminataufbau aus Kohlenstoff-Fasern das Silizium quer zum Laminataufbau zugeführt wird.

22. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Silizium, das weniger als 9 ppm Verunreinigungen enthält, infiltriert wird.

23. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Infiltration von Silizium in stapelbaren Graphitwannen durchgeführt wird.

24. Verfahren nach Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, daß vor der Infiltration von Silizium zwischen den Grünkörper und die Graphitwanne ein Trennmittel eingebracht wird.

25. Verfahren nach Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, daß als Trennmittel eine Suspension, die eine wäßrige Lösung von Bornitridpulver und einen Haftvermittler enthält, eingebracht wird.

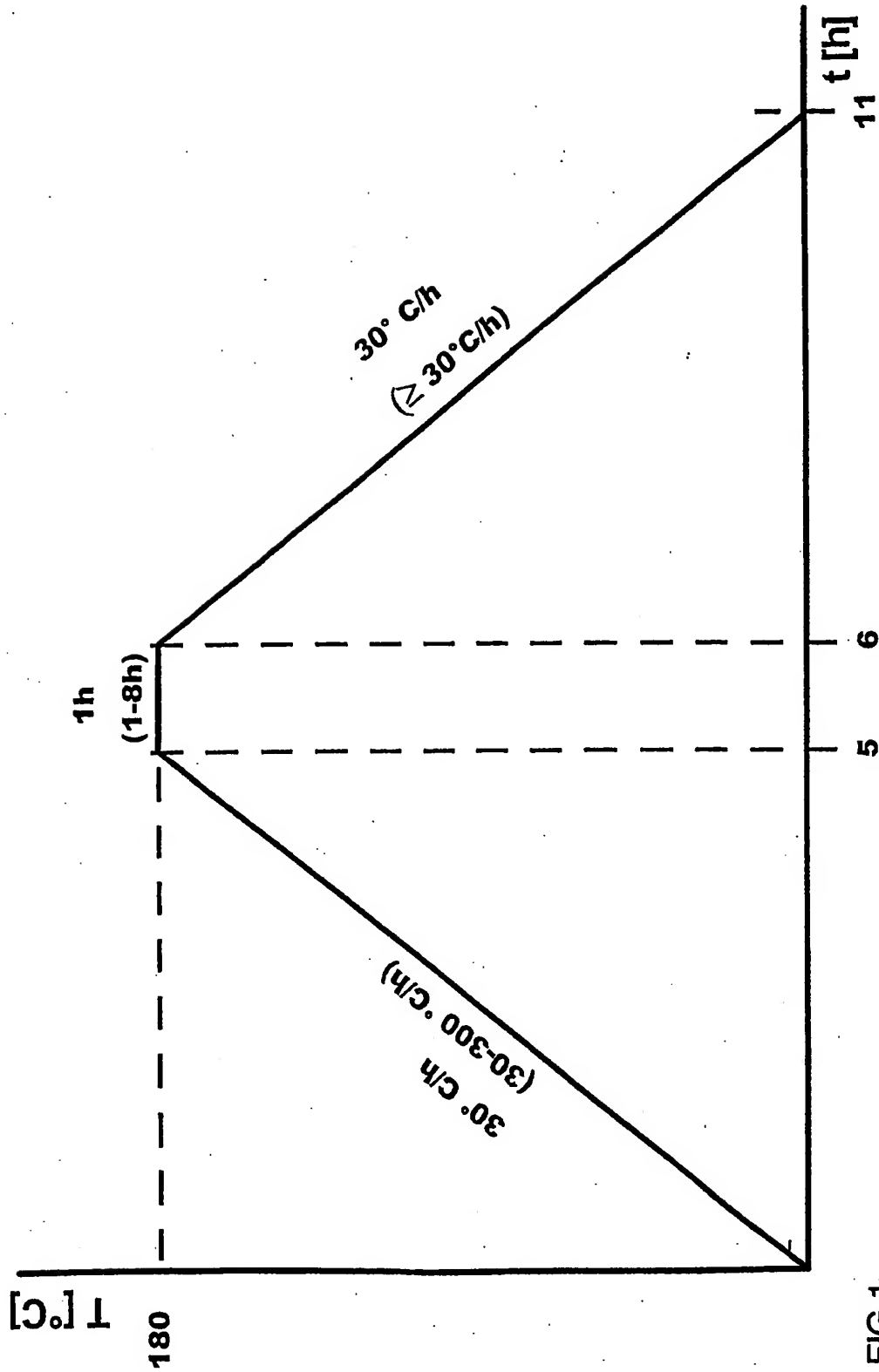
26. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Grünkörper während einer Zeitdauer von etwa 2 Stunden bei einer Temperatur von etwa  $110^\circ\text{C}$  getrocknet wird.

27. Verwendung der nach dem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 26 hergestellten Formkörper für Bremsscheiben.

---

Hierzu 4 Seite(n) Zeichnungen

---





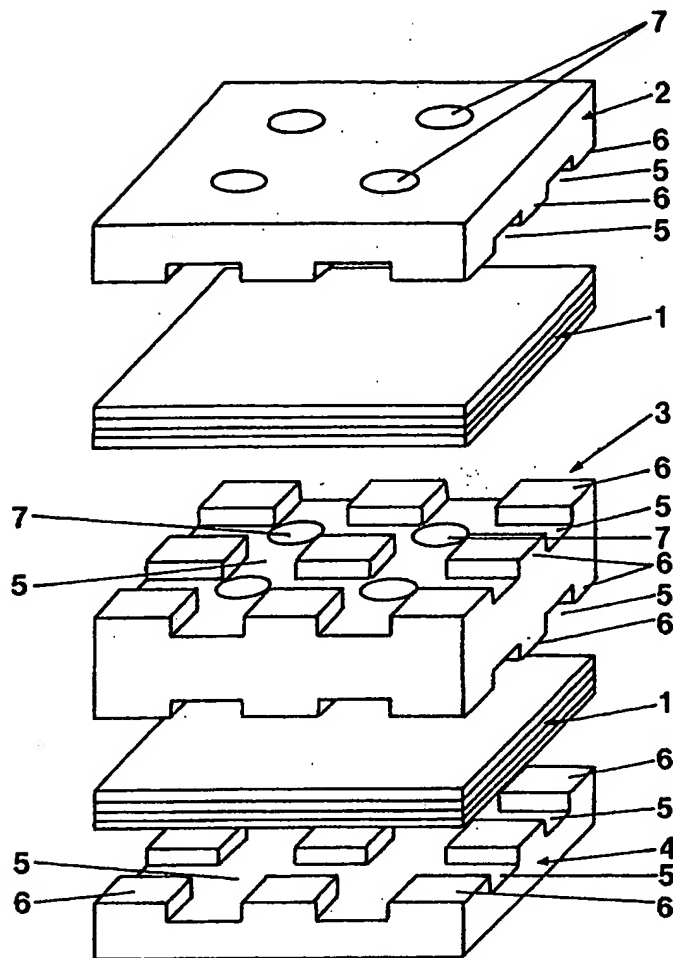


FIG. 2

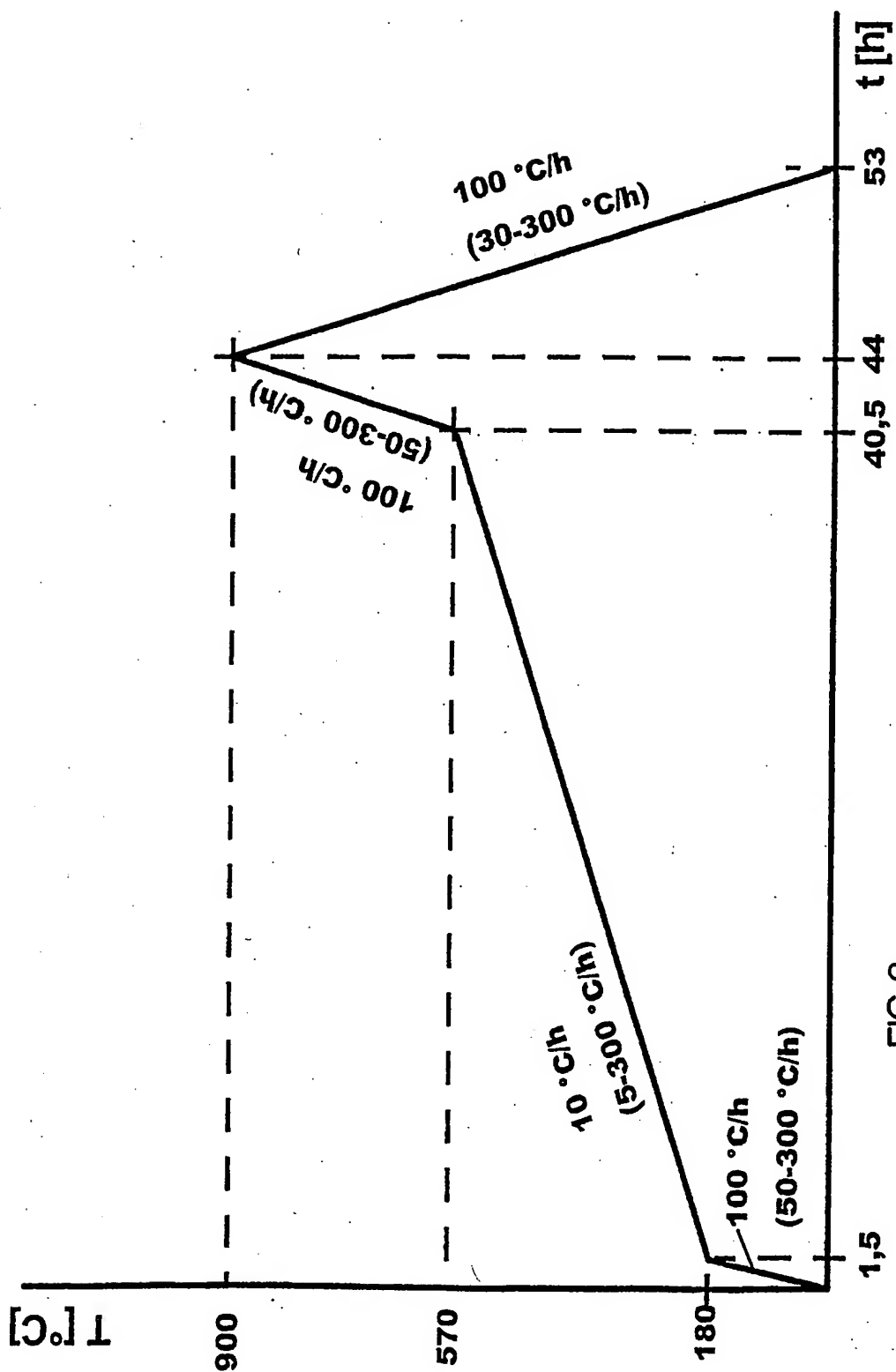


FIG. 3

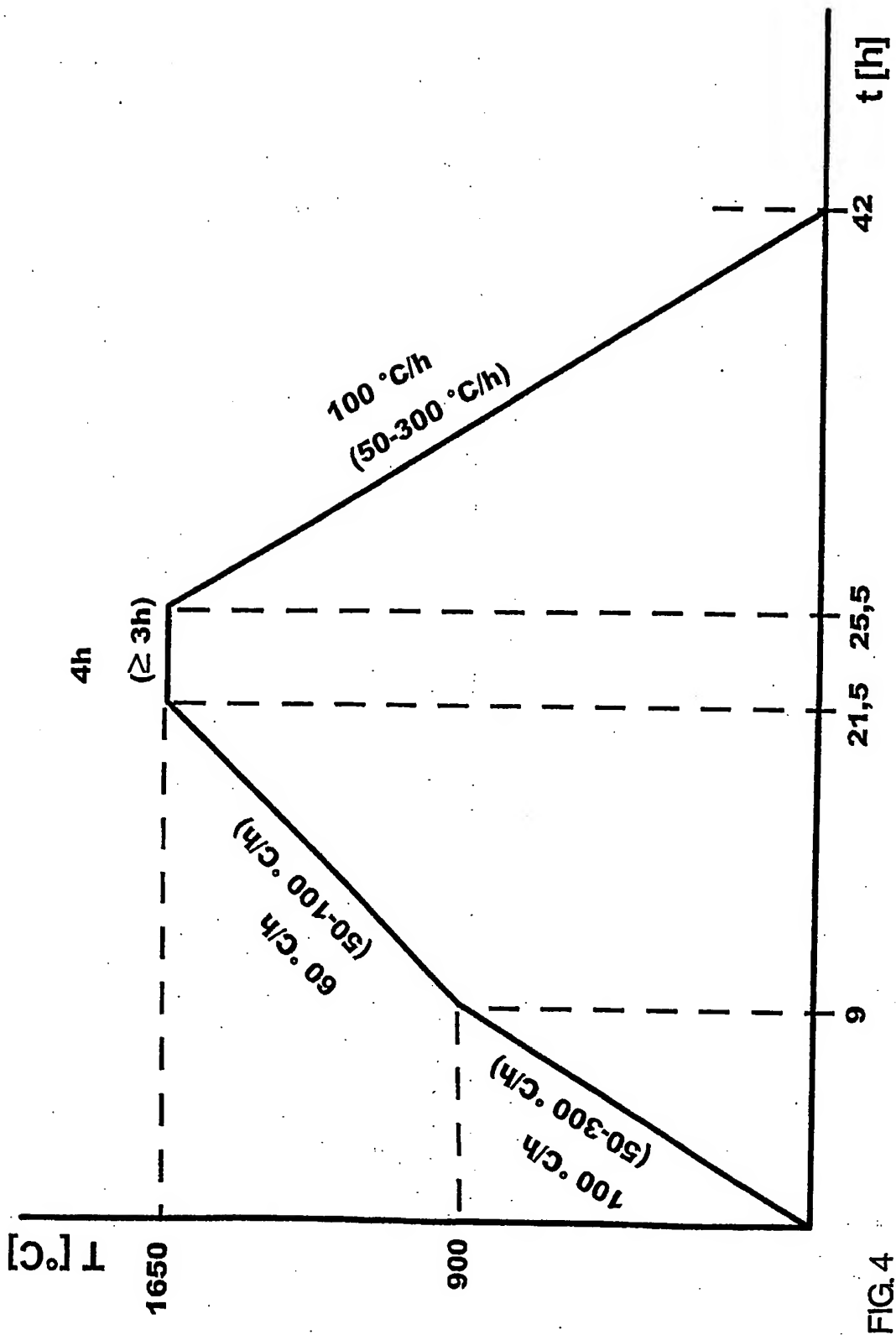


FIG. 4

## Moulded body reinforced with carbon fibres

**Publication number:** DE19749462

**Publication date:** 1999-03-04

**Inventor:** KRENKEL WALTER DIPL ING (DE); HEIDENREICH  
BERNHARD DIPL ING (DE)

**Applicant:** DEUTSCH ZENTR LUFT & RAUMFAHRT (DE)

**Classification:**





**- international:** C04B35/573; C04B35/80; F16D69/02; C04B35/565;  
C04B35/80; F16D69/02; (IPC1-7): C04B35/573;  
C04B35/80; F16D65/12

**- european:** C04B35/573; C04B35/80D; F16D69/02C

**Application number:** DE19971049462 19971110

**Priority number(s):** DE19971049462 19971110

**Also published as:**

	EP0915070 (A2)
	EP0915070 (A3)
	EP0915070 (B8)
	EP0915070 (B1)

**Report a data error here**

### Abstract of DE19749462

Silicon is infiltrated into the moulded body to increase its mechanical strength. Production of a moulded body reinforced with carbon fibres comprises infiltrating a porous carbon fibres containing preform of the moulded body made of polymer resin based on phenol and hardening, pyrolysing the green body obtained to convert the polymer resin into carbon into which silicon, preferably in liquid form, is infiltrated at 1400 deg C. Before pyrolysis, the preform infiltrated with polymer resin is heated to a heat treatment temperature which is 20-70 deg C above the temperature at which the polymer resin hardens. The heat treatment temperature is maintained for at least one hour and then the green body is cooled to room temperature at a rate 1-30 deg C/hour. During pyrolysis, the green body is subjected to mechanical pressure which increases with increasing green body thickness. After the pyrolysis has ceased, the green body is cooled to room temperature at a rate of 30-300 deg C/hour.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

## Moulded body reinforced with carbon of fibres

### Description OF DE19749462

The available invention concerns a procedure for the production one with carbon fibers of strengthened, keramisierten molded article, with which into carbon fibers a containing, porous gathering mold of the molded article polymer resin, in particular a polymer resin on phenol basis, is infiltrated and hardened, the in such a way received green body of a pyrolysis for the transformation of the polymer resin in carbon is subjected and in these thereafter silicon, in liquid phase, at a temperature of at least 1400 DEG C infiltrated, with carbon to siliziumkarbid is preferably reacted.

Further the invention concerns the use according to invention of a molded article manufactured in the procedure.

A procedure that managing indicated kind is well-known from GB-HP of 1,457,757. After this block letters such molded articles are manufactured, which exhibit a matrix, which consists of siliziumkarbid and elementary silicon. Because the matrix of the molded article contains free silicon still to substantial extent, is not favourable the use of this molded article at temperatures, which lie in the range of the melting point of silicon. Straight such temperatures, which lie within the range of 1400 DEG C, can develop for brakes with the employment of such molded articles as friction units, in particular. By softening the silicon at these high temperatures a sufficient braking action is no longer ensured. In addition the mechanical characteristics of such molded articles can be strongly impaired. Further the problem is present that itself if liquid silicon on solidification temperature is cooled down, the silicon expands and thus internal tensions in the molded article develop, which questions and/or at least strongly affects its usefulness.

On the basis of that managing indicated state of the art and the shown problem the available invention the task is the basis to train a procedure further of the kind initially specified in such a manner that the molded article exhibits a content of free silicon after the infiltration of the silicon, which amounts to smaller 2% related to the mass of the molded article and whose porosity 5% related to the total volume of the molded article is smaller.

The managing task is solved according to invention by the fact that before pyrolysis the gathering mold infiltrated with polymer resin is heated up on a thermal treatment temperature, which is appropriate for 20 DEG C to 70 DEG C over the temperature, at which the polymer resin hardens that the thermal treatment temperature is cooled down for one duration by at least 1 hour of maintained and afterwards the green body on ambient temperature with a cooling rate of at least 30 DEG C/h that during the pyrolysis of the green bodies, of a mechanical pressure load rising with increasing thickness of the green body, insb. Surface pressure is subjected, and that after conclusion of the pyrolysis of the green bodies with cooling rates within the range of 30 DEG C/h to 300 DEG C/h on ambient temperature one cools down.

By this pretreatment of the gathering mold before the infiltration of the silicon, inbesondere by the defined thermal treatment and the pressure load and/or surface pressure become during pyrolysis, and by the defined cooling of the green body after pyrolysis on ambient temperature Poroestaeten in the form of translaminaren tears or channels produces. Thus it is guaranteed that after after the infiltration of silicon into this void structure and the Silizierung the portion of free silicon, related to the mass of the molded article amounts to, smaller 2% and related to the total volume does not exceed porosity 5%. This small portion of free silicon guarantees that the molded article high temperature loads stood holds, into the range of the fusing temperature of silicon and in addition is enough. Further by the defined thermal treatment tensions in the gathering mold of the molded article are diminished and thus the distortion and Delaminationsgefahr during following, pyrolysis which can be made are reduced. In addition the temperature treatment leads during the Silizierung at a temperature of < 1800 DEG C for a length of time of at least 3 hours or at a temperature of > 1800 DEG C to approximately 2100 DEG C for a length of time of less than 3 hours to low porosity and low, free silicon contents.

The procedure according to invention brings further the advantage with itself that for the production of the molded article long and/or endlosfasern from carbon is applicable. Such long and/or endlosfasern leads again to a molded article, which possesses a high mechanical firmness. For example the bending strength can even lie within the range of 50 MPa or over it. Also the molded article manufactured in the procedure

by a small delay and a high figuration regret in all process steps are characterised. This means that the arising molded article can be already dimensioned during the individual manufacturing steps with the end form approximated masses. This applies also with the green body production and pyrolysis, since the decrease is small. Thus also no addition from powders is necessary to the reduction of the decrease and/or porosity. It is of advantage with this procedure that the green body thereby consists only of two raw materials; on the one hand the fiber stand and on the other hand a matrix made of liquid polymer, i.e. powder additions are avoided into the matrix and/or not necessarily, what brings technical advantages going by with itself that during the manufacturing and infiltration of the fiber stands a fast infiltration is possible and is producible large construction units, since due to the missing powder a Ausschwemmen of such powders is not given. Molded articles according to invention can be manufactured further with fiber contents, be amounted to up to 70 volume % related to the total volume of the molded article. Such high contents of carbon fibers lead to a high firmness of the final body with a small decrease during the individual manufacturing steps. The procedure permits in addition a locally different structure of material by attitude of fiber orientation and/or the fiber content, whereby favorable, material-conforming force applications are possible into from the molded article manufactured the construction unit, depending upon requirements. In order to ensure an even penetration, for example a fabric gathering mold from carbon fibers with polymer resin, prefers the polymer resin over a section of fabric edge (i.e. an edge, which lies perpendicularly and/or transverse to the gewebelagen) parallel to the gewebelagen and over the entire thickness of the gathering mold into the gathering mold injected. Here the Vorkoerper can be brought into an appropriate admission, so that the section of fabric edges remain freely, over which the polymer resin defined is then injected. The infiltration of the polymer resin should take place here with a difference of pressure from 0,1 bar to 10 bar. In addition the gathering mold before injecting the resin should be degassed, in order to remove volatile components. As polymer resin in particular a phenol of the type Resol is suitable, whereby however such, solved with water or alcohol (e.g. ethanol), which is solved in water, is to be preferred. Such a phenolic resin is not low-priced and required, in particular due to the solubility in water, environmentaltechnical measures, which would be necessary with other volatile solvents otherwise.

In accordance with a further measure the thermal treatment of the gathering mold infiltrated with resin is accomplished in air atmosphere with ambient pressure. The thermal treatment, as it is indicated according to invention, leads to the formation of defined tear structures, which affect segmenting the matrix, i.e. the training of the translaminaren matrix channels with pyrolysis. This takes place for example via the fact that a later (after pyrolysis available) microcrack sample ansatzweise is already present before pyrolysis, whereby the danger is reduced by wide defects, like for example Delamination, clearly. Thus the structure of a microstructure with gap widths between 5 is favoured over and 25  $\mu\text{m}$  for the following Silizierung. With these gap widths a content of free silicon can be achieved after the Silizierung smaller 2%. A further advantage of this procedure is that that only a unique pyrolysis and only a unique Silizierung are necessary, which bring the advantage with itself that a Nachinfiltration of the matrix is void and that thereby a fast trial process is ensured.

The dismantling of tensions, which develop in the gathering mold of the molded article, can be accomplished for the gathering mold carefully by the fact that for the reaching of the thermal treatment temperature the thermal treatment is accomplished in stages with different heating rates. These heating rates of ambient temperature up to thermal treatment temperature lie within the range of 30 DEG C/h to 300 DEG C/h.

It was stated that by a mechanical pressure load, insb. Surface pressure, as the green body with punched and/or genuteten graphite or steel plates is weighted during pyrolysis, is affected in such a way the cracking in the green country that gap widths between 5  $\mu\text{m}$  and 25  $\mu\text{m}$  are reached, in particular also under the criterion that the emergence is prevented by Delaminationen. With this microcrack structure with gap widths between 5  $\mu\text{m}$  and 25  $\mu\text{m}$ , which will receive after pyrolysis, a content of free silicon is guaranteed of smaller 2% after the infiltration of silicon. The surface pressure should be accomplished preferentially with genuteten plates, whereby the portion of the contact areas lies between the slots, which rest upon the gathering mold of the molded article, between 30% and 60% of the total disk surface. Such plates should preferably rest from two facing sides against the green body. It was shown that with a structure of laminate with two-dimensional fabric layers only one pressure load is perpendicularly for the fabric levels necessary. Further it was stated that the necessary surface pressure with increasing construction unit thickness rises. The respective, minimum, necessary surface pressure in form of the pressure P (the pressure on the Vorkoerper during pyrolysis), which can be used, can by  $P = 100 + b \cdot t^2$  [ N/m<sup>2</sup> ] be calculated, whereby t indicates the wall thickness of the gathering mold in [ mm ], toward the application of pressure.

By an even distribution of the mechanical pressure load on the green body it is guaranteed that during the pyrolysis of the green bodies it is stabilized and a delay is prevented.

In order to increase the economy of the procedure, the pyrolysis of several green bodies can be accomplished in stacked arrangement. Here in the changing structure green body pressure plates and green body are laminated in such a way that a pile forms.

Preferably pyrolysis under inert gas or with a pressure should be accomplished  $\leq 1$  mbar, thereby it is reached that an oxidation of the green body is avoided and a high carbon yield of the polymer resin is obtained. If inert gas is used, nitrogen should be preferably used, whose purity amounts to at least 99.96%. In addition rinsing gas rates of the inert gas should be stopped when using inert gas of up to 30 l/min. per cubic meter of furnace volume, in order to ensure an easy and safe evacuation the set free gases during pyrolysis.

Regarding those managing indicated advantages procedure in accordance with pyrolysis with heating and cooling rates is accomplished within the range of 30 DEG C/h to 300 DEG C/h, preferentially with heating and cooling rates by 100 DEG C/h.

It worked satisfactorily to accomplish pyrolysis in three heating stages whereby the first heating stage up to the thermal treatment temperature with a heating rate within the range of 50 DEG C/h to 300 DEG C/h, which second heating stage with a heating rate within the range of 5 DEG C/h to 300 DEG C/h, until at least 70% of the transformation of the polymer resin took place in carbon, and which third heating stage with a heating rate within the range of 50 DEG C/h to 300 DEG C/h up to the pyrolysis final temperature are accomplished. Particularly good results are obtained if the first heating stage with a heating rate is accomplished by approximately 100 DEG C/h, while the second heating stage with a heating rate by approximately 10 DEG C/h and the third heating stage with a heating rate of approximately 100 DEG C/h should be accomplished.

For an even silicon infiltration an essentially constant temperature should be maintained during entire infiltrating. The length of time, while that is to be maintained the temperature necessary for the infiltration, depends strongly on the selected temperature, whereby with higher temperature the length of time, which is necessary for the infiltration, decreases. If a temperature is stopped during the infiltration of smaller 1800 DEG C, this temperature should be maintained at least 3 hours. However for the silicon infiltration if a temperature is selected within the range of 1800 DEG C to approximately 2100 DEG C, the length of time, for which this temperature will maintain, should amount to less than three hours.

If the gathering mold from a fabric laminate from carbon fibers is developed, the silicon is supplied transverse to the laminated structure of the structure of laminate. In order the reaction of the infiltrated silicon with free carbon, which is present after pyrolysis, to arrange reproducible, should be used a silicon, impurities of less than 9 ppm contains.

In order to infiltrate several pyrolysierte Vorkoerper at the same time with liquid silicon, the green bodies inserted into graphite tubs arranged one above the other in such a manner that the soil of a graphite tub on the edge of the underlying graphite tub rests upon in each case. In addition each graphite tub is provided with a parting agent. Preferably it concerns a suspension, which contains an aqueous solution from boron nitride powder and an adhesion mediator. This parting agent from boron nitride powder and adhesion mediator is applied on the surfaces of the tub and remains, after removing the infiltrated molded article from the tub, on the tub surfaces. Such a parting agent affects in addition not the molded article in its structure or in other way.

Since with the procedure according to invention the decrease, which in addition it is very small, can be defined and reproducibly adjusted is it possible to dimension between the pyrolysis of the green body and its following Silizierung this with consideration from simple changes of measure to whereby this change of measure amounts to about 2% related to the dimensions of the pyrolysierten green body, in order the desired final dimensions to obtain. Finishing keramisierten molded article is, if at all, only to small extent necessarily, since due to the measure addition during processing of the pyrolysierten green body the change of measure, which arises during the Silizierung, amounts to smaller 2%. By the accuracy to size, which is attainable with the procedure according to invention, are, if at all, only small rework steps necessarily, in order to keep and/or achieve the desired dimensions. Thereby it is ensured that protective layers, which are formed, remained during the Silizierung and can as function surfaces be used. During a

too strong rework otherwise these protective layers would be removed to a large extent or completely. Such protective layers, which will receive, can be used in particular as corrosion and oxidation protective layers, which when manufacturing brake letters in accordance with the procedure according to invention is particularly favourable.

#### Remark example

In the following the manufacturing of a plattenfoermigen molded article with final dimensions is described by 286 mmx286 mmx14 mm.

As raw material symmetrical carbon textile fabrics used with the following specifications:

- HT carbon fibers with 12,000 filaments (HT means high-strength fibers)
- fabrics with canvas connection from HT fibers
- weight per unit area 460 g/m<sup>2</sup>
- phenolic resin of the type Resol with a viscosity of approx. 100 mPa.s, a carbon yield of approximately 60% and a solvent portion of approx. 15% (water).

The production of the gathering mold is made as follows:

Gewebelagen with a size of 303,5 mmx303,5 mm from the fabric course (1 m broad) are cut. Then a drying process of the individual gewebelagen takes place with 110 DEG C for 2 hours. Subsequently, 58 of such gewebelagen is inserted into a fabric chamber. Over each other piles of the individual gewebelagen carbon fibers takes place under constant change from chaining and firing direction. Fiber orientation in each situation corresponds thus to 0 DEG and 90 DEG.

#### Resin infiltration

The polymer resin which can be infiltrated is brought in in a quantity of 1200 g into a resin chamber. The resin chamber as well as the fabric chamber are heated up on infiltration temperature by 70 DEG C and degassed at the same time by creation by negative pressure -0.3 bar. Subsequently, the infiltration of the resin is made by a connection channel into the gathering mold from carbon textile fabrics. The infiltration takes place in vertical direction under increase of the differential pressure between resin and fabric chamber in several steps from 0,3 to 2 bar. The resin becomes even over the lip of the gewebelagen, i.e. the face of the gathering mold, infiltrates. After the infiltration an outgassing of volatile components of the infiltrated polymer resin, a flushing with further, fresh polymer resin from the resin chamber takes place for removing from contaminated resin (fiber particle, degassing products, etc.) over the resin supply side facing the side of the fabric chamber, until the molded article is interspersed with pure resin completely. After infiltrating the polymer resin is hardened with 150 DEG C one hour and cooled down afterwards on ambient temperature. Subsequently, the in such a way manufactured green body, which possesses external dimensions of 305 mmx305 mmx15,6 mm, is taken out of the fabric chamber.

#### Thermal treatment

The in such a way manufactured green body is then subjected to a thermal treatment under air atmosphere with ambient pressure. The thermal treatment cycle is in Fig. 1, which shows the temperature as a function of the time in a diagram, represented. From this takes place heating ambient temperature first on 180 DEG C with a heating rate from 30 DEG C/h (thus for one duration from approx. 5 hours). With reaching the temperature of 180 DEG this temperature will maintain for one hour, for construction units with particularly large wall thickness (more largely 10 mm) are to be kept retaining lasting up to 8 hours. Afterwards takes place a cooling under a defined cooling rate, which amounts to about 30 DEG C/h, until ambient temperature is reached. The total time of the thermal treatment results with approx. 11 hours.



### Mechanical intermediate's treatment

Here of the operational sequence a mechanical intermediate's treatment is accomplished, in order to adjust possible dimension inaccuracies of the green body and to work on it on approximately final dimension including a measure addition. Here the green body on dimensions is besaeumt by 288 mmx288 mmx15,6 mm by means of diamond saw. After this mechanical intermediate's treatment a drying process of the green body takes place with 110 DEG C for 2 hours.

### Pyrolysis of the green body

Two green bodies 1, as they are managing described, become, as in Fig. 2 represented is between-added, between genuteten graphite plates 2, 3 and 4, whereby the graphite plates 2 and 4 are genutet only on that the green body 1 turned page, while the graphite plate 3 on upper and lower surface exhibits a genutete surface. The slots 5 are perpendicularly to each other running directions in such a manner implemented in two that collections 6 are formed in each case, which form the contact surfaces for the green body 1. The slots 5 serve to exhaust during pyrolysis arising gases. For this also additionally drillings 7 can be planned. The mass of the upper graphite plate 2 amounted to 10 kg, the mass of the middle graphite plate 3 likewise 10 kg. Thus a pressure load of approximately 1200 N/m<sup>2</sup> for the upper green body 1 and of approximately 2600 N/m<sup>2</sup> results for the lower green body 1. The arrangement is brought into a furnace chamber, from which after their latches air is sucked off. Subsequently, the furnace chamber with nitrogen under a rate is rinsed by 30 l/min..

The pyrolysis cycle is started while maintaining rinsing with nitrogen under a rate by 30 l/min.. Here a temperature distribution is stopped in the furnace, like it in Fig. 3 is represented. First fast heating takes place on 180 DEG C (thermal treatment temperature) with a heating rate from 100 DEG C/h. after reaching this temperature of 180 DEG C takes place further heating on a temperature of 570 DEG C under a heating rate of 10 DEG C/h. (individual lasting of the heating sections are the Fig. 3 to infer directly, whereby the lower (in parentheses set) number range shows the possible range of variation, during which upper value represents the preferential heating rate). The second heating stage is so for a long time accomplished, until a transformation took place from at least 70% of the polymer resin in carbon (in the example shown this length of time amounts to approx. 39 hours).

In the third heating phase fast heating of 570 DEG C takes place to 900 DEG C, whereby the maximum pyrolysis temperature represents 900 DEG C. The heating rate is with approximately 100 DEG C/h. Regarding the lengths of time becomes again on Fig. 3 referred. Afterwards a fast cooling of 900 DEG C takes place on ambient temperature with a cooling rate of 100 DEG C/h, if necessary under forced cooling.

The green body is taken now from the furnace and it follows an examination regarding porosity, density and larger defects (e.g. pipes or Delamination). Under observance that managing indicated parameter are not defects to be determined. If such Delaminierung should arise nevertheless due to any irregularities, this construction unit is selected.

The pyrolysierten green bodies, the furnace taken, possess in each case external dimensions of 288 mmx288 mmx14,3 mm.

### Silicon infiltration

In the described example silicon is infiltrated liquid into the pyrolysierten green body. However also the possibility exists of infiltrating silicon in steam form into the tear structure of the green body.

The infiltration of the liquid silicon takes place in a graphite tub with a diameter of 420 mm. The graphite tub is coated first with a boron nitride suspension, which is laid on with a brush. Afterwards the surface of the green body (288 mmx288 mm) in the coated graphite tub is centrically marked. On this marked surface 480 g silicon granulates in an evenly thick layer are then applied. Subsequently, presenting the

pyrolysierten green body takes place on the surface covered with granulates, whereupon further 240 g silicon granulates are applied evenly on the green body. Altogether into the graphite tub 720-g silicon granulates are brought evenly in such a way, which corresponds to 45 percentage by weight of the pyrolysierten green body. The granulates possesses a grain size up to 15 mm and a pollution of smaller 9 ppm. The graphite tub is then covered with a graphite cover, which is likewise coated with boron nitride suspension. After closing the furnace an exhaust of air takes place within the graphite tub and a flushing with nitrogen. Subsequently, a pressure is stopped and maintained in the furnace chamber by  $10^{-2}$  mbar.

The furnace is heated now with a temperature distribution, like this in Fig. 4 is represented. First a heating takes place on 900 DEG C in a first heating stage under a heating rate from approximately 100 DEG C/h. This first heating period is accomplished over approximately 9 hours. Afterwards the heating rate reduction to 60 DEG C/h, until a temperature of 1650 DEG C is then reached, which lies above the fusing temperature of silicon. This temperature of 1650 DEG C is then regarded as 4 hours, so that it is ensured that the liquid silicon is infiltrated by the top side and the lower surface by capillary effect into the green body. From this a cooling with a cooling rate takes place from approximately 100 DEG C/h up to ambient temperature. After reaching a temperature of 50 DEG C with nitrogen rinsed under attitude of atmospheric pressure. The construction unit is taken and shows an external dimension of 286 mmx286 mmx14 mm. The construction unit is subjected then to a quality control regarding Delamination, remainder porosity and density by means of ultrasonic - and/or X-ray.

The shaped part manufactured in accordance with the managing procedure shows the following values:

Portion of free Si: 1,2%

Density: 1.92 g/cm<sup>3</sup>

Remainder porosity: 5% related to the total volume

3-point bending strength = 80 MPa ( $l/d = 5$ ,  $l$  = support distance and  $D$  = thickness of the molded article)

Fiber volume content: 64%

Ceramic(s) mass content (= SiC Massengehalt): 39%.

According to that managing indicated procedure can, under appropriate Dimensionsierung of the green body, construction units so be laid out that they are manufactured on final dimension, for example for brake disks or brake linings.

A finishing of the surface can take place to small extent by means of diamond saws, drills or Schleifern.

DATA supplied from the DATA cousin *esp@cenet* - Worldwide

## Moulded body reinforced with carbon of fibres

Claims OF DE19749462

1. Procedure for the production one with carbon fibers of strengthened, keramisierten molded article, with which into carbon fibers a containing, porous gathering mold of the molded article polymer resin, in particular a polymer resin on phenol basis, is infiltrated and hardened, is subjected the in such a way received green body of a pyrolysis for the transformation of the polymer resin in carbon and in these thereafter silicon, in liquid phase, at a temperature of at least 1400 DEG C infiltrated, with carbon to siliziumkarbid is preferably reacted, by the fact marked that before pyrolysis the gathering mold infiltrated with polymer resin is heated up on a thermal treatment temperature, which is appropriate for 20 DEG C to 70 DEG C over the temperature, at which the polymer resin hardens that the thermal treatment temperature for one duration of at least 1 hour is maintained and afterwards the green body on ambient temperature with a cooling rate of at least 30 DEG C/h is cooled down that during the pyrolysis of the green bodies, of a mechanical pressure load rising with increasing thickness of the green body, insb. Surface pressure is subjected, and that after conclusion of the pyrolysis of the green bodies with cooling rates within the range of 30 DEG C/h to 300 DEG C/h on ambient temperature one cools down.
2. Procedure according to requirement 1, by the fact characterized that with a gathering mold with a structure of fabric from carbon fibers the polymer resin is injected over a section of fabric edge and over the entire thickness of the gathering mold into the gathering mold.
3. Procedure according to requirement 1, by the fact characterized that the thermal treatment is accomplished in air atmosphere with ambient pressure.
4. Procedure according to requirement 1, by the fact characterized that the heating is accomplished on the thermal treatment temperature in stages with different heating rates.
5. Procedure according to requirement 4, by the fact characterized that the heating is accomplished by ambient temperature up to thermal treatment temperature with heating rates within the range of 30 DEG C/h to 300 DEG C/h.
6. Procedure according to requirement 1, by the fact characterized that the surface pressure is accomplished by loading of the green body with punched and/or genuteten graphite or steel plates.
7. Procedure according to requirement 6, by the fact characterized that the surface pressure with genuteten plates is accomplished, whose did not genutete contact area between 30% and 60% of the total disk surface lies in each case.
8. Procedure after one of the requirements 1, 6 or 7, marked by it that the mechanical pressure load and/or surface pressure is accomplished at least with a pressure, from  $P = \frac{100}{t} \times 65$  [ N/m<sup>2</sup> ] is calculated, whereby  $t$  = wall thickness of the gathering mold is in [ mm ].
9. Procedure according to requirement 1, by the fact characterized that with a gathering mold with a structure of laminate with two-dimensional fabric layers from carbon fibers the mechanical pressure load is distributed evenly perpendicularly to the fabric levels.
10. Procedure according to requirement 1, by the fact characterized that the pyrolysis of several green bodies is accomplished in the pile, whereby in the changing structure genutete pressure plates and green body the pile are arranged in an educated manner.
- 11 Procedure according to requirement 1, by the fact characterized that pyrolysis is accomplished in air atmosphere with a pressure  $\leq 1$  mbar or under inert gas.
12. Procedure according to requirement 11; by the fact characterized that pyrolysis under nitrogen is accomplished, whose purity amounts to at least 99.96%.
13. Procedure according to requirement 1, by the fact characterized that pyrolysis with heating and cooling

rates is accomplished within the range of 30 DEG C/h to 300 DEG C/h, preferentially with heating and cooling rates by 100 DEG C/h.

14. Procedure according to requirement 1, by the fact characterized that pyrolysis is accomplished in three heating stages, whereby the first heating stage up to the thermal treatment temperature with a heating rate within the range of 50 DEG C/h to 300 DEG C/h, which second heating stage with a heating rate within the range of 5 DEG C/h to 300 DEG C/h, until at least 70% of the transformation of the polymer resin took place in carbon, and which third heating stage with a heating rate within the range of 50 DEG C/h to 300 DEG C/h up to the pyrolysis final temperature are accomplished.

15. Procedure according to requirement 14, by the fact characterized that the first heating stage with a heating rate is accomplished by approximately 100 DEG C/h.

16. Procedure according to requirement 14, by the fact characterized that the second heating stage with a heating rate is accomplished by approximately 10 DEG C/h.

17. Procedure according to requirement 14, by the fact characterized that the third heating stage with a heating rate is accomplished by approximately 100 DEG C/h.

18. Procedure according to requirement 1, by the fact characterized that during the silicon infiltration an essentially constant temperature will maintain, whereby the length of time of the maintenance with the height of the temperature decreases.

19. Procedure according to requirement 18, by the fact characterized that during the silicon infiltration a temperature of < 1800 DEG C for a length of time of at least 3 hours will maintain.

20. Procedure according to requirement 18, by the fact characterized that during the silicon infiltration a temperature of > 1800 DEG C to approximately 2100 DEG C for a length of time of less than 3 hours will maintain.

21. Procedure according to requirement 1, by the fact characterized that with a gathering mold with structure of laminate from carbon fibers the silicon is supplied transverse to the structure of laminate.

22. Procedure according to requirement 1, by the fact characterized that silicon, which contains less than 9 ppm impurities is infiltrated.

23. Procedure according to requirement 1, by the fact characterized that the infiltration of silicon is accomplished in stackable graphite tubs.

24. Procedure according to requirement 23, by the fact characterized that before the infiltration of silicon between the green body and the graphite tub a parting agent is brought in.

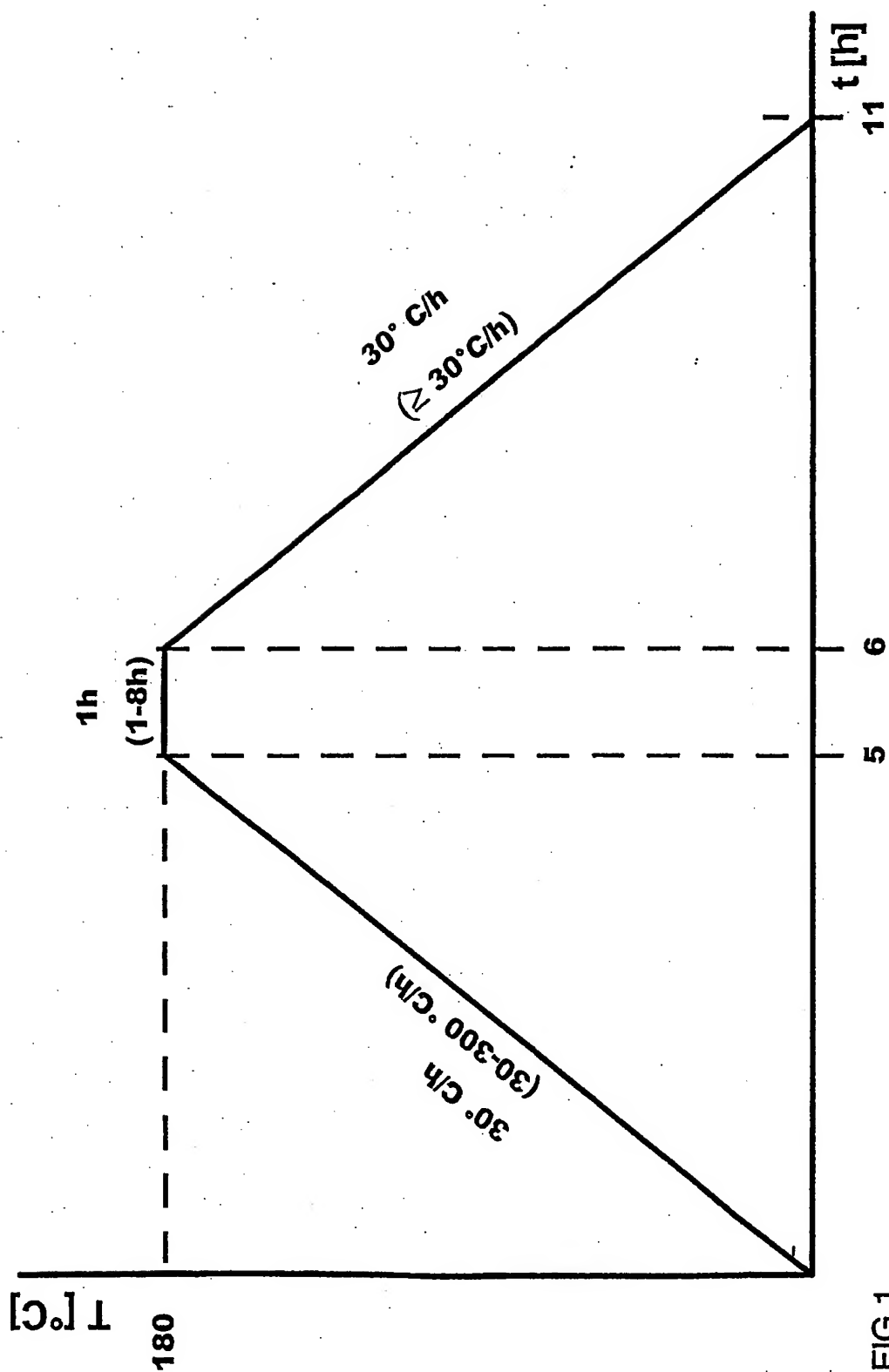
25. Procedure according to requirement 24, by the fact characterized that as parting agent a suspension, which contains an aqueous solution of boron nitride powder and an adhesion mediator is brought in.

26. Procedure according to requirement 1, by the fact characterized that the green body is dried during a length of time by approximately 2 hours at a temperature of approximately 110 DEG C.

27. Use in the procedure after one of the requirements 1 to 26 manufactured molded articles for brake disks.

---

DATA supplied from the DATA cousin esp@cenet - Worldwide



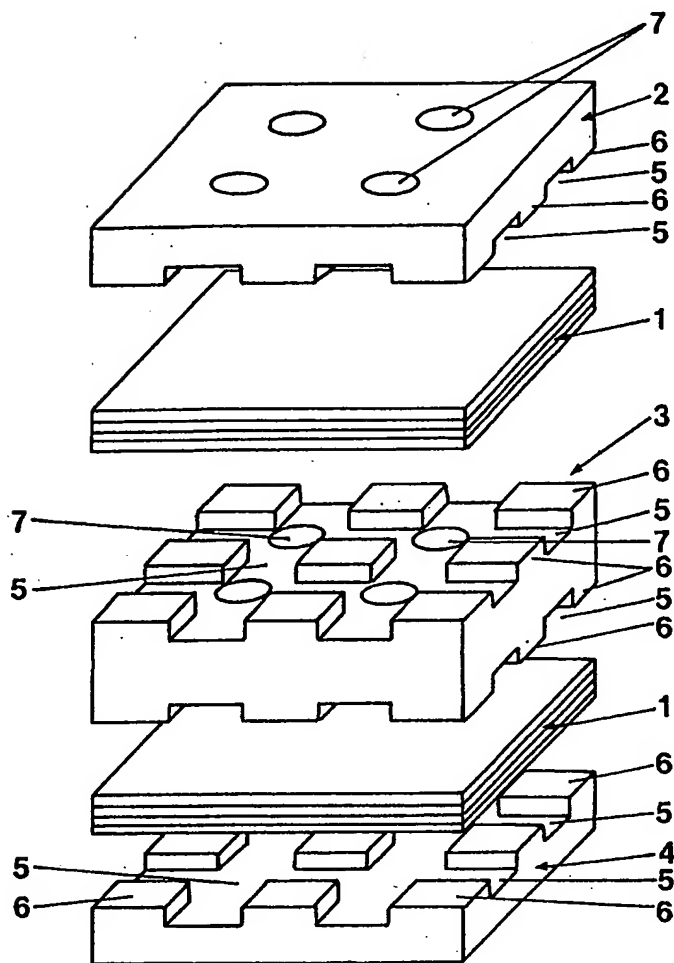


FIG. 2

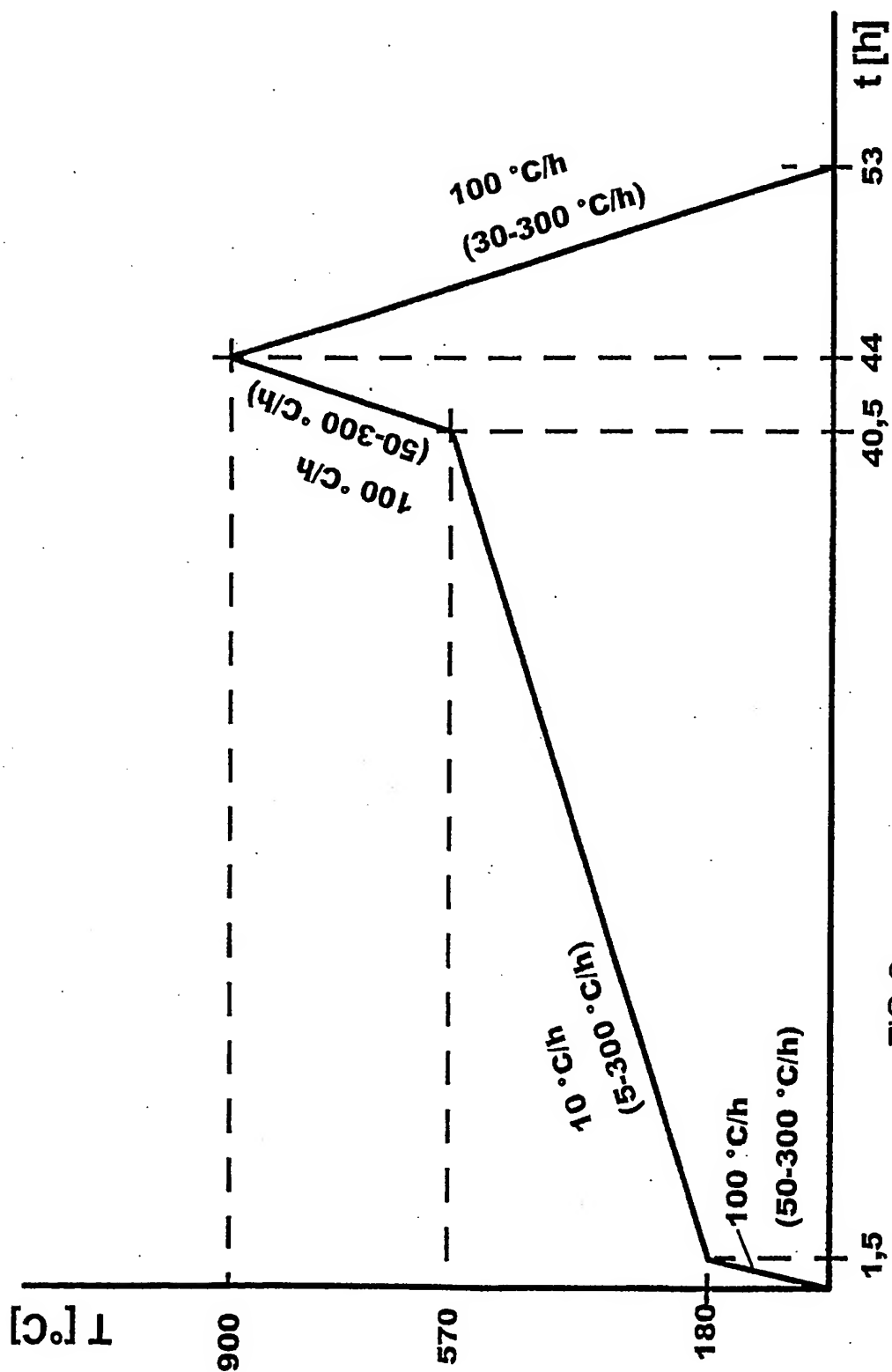


FIG. 3

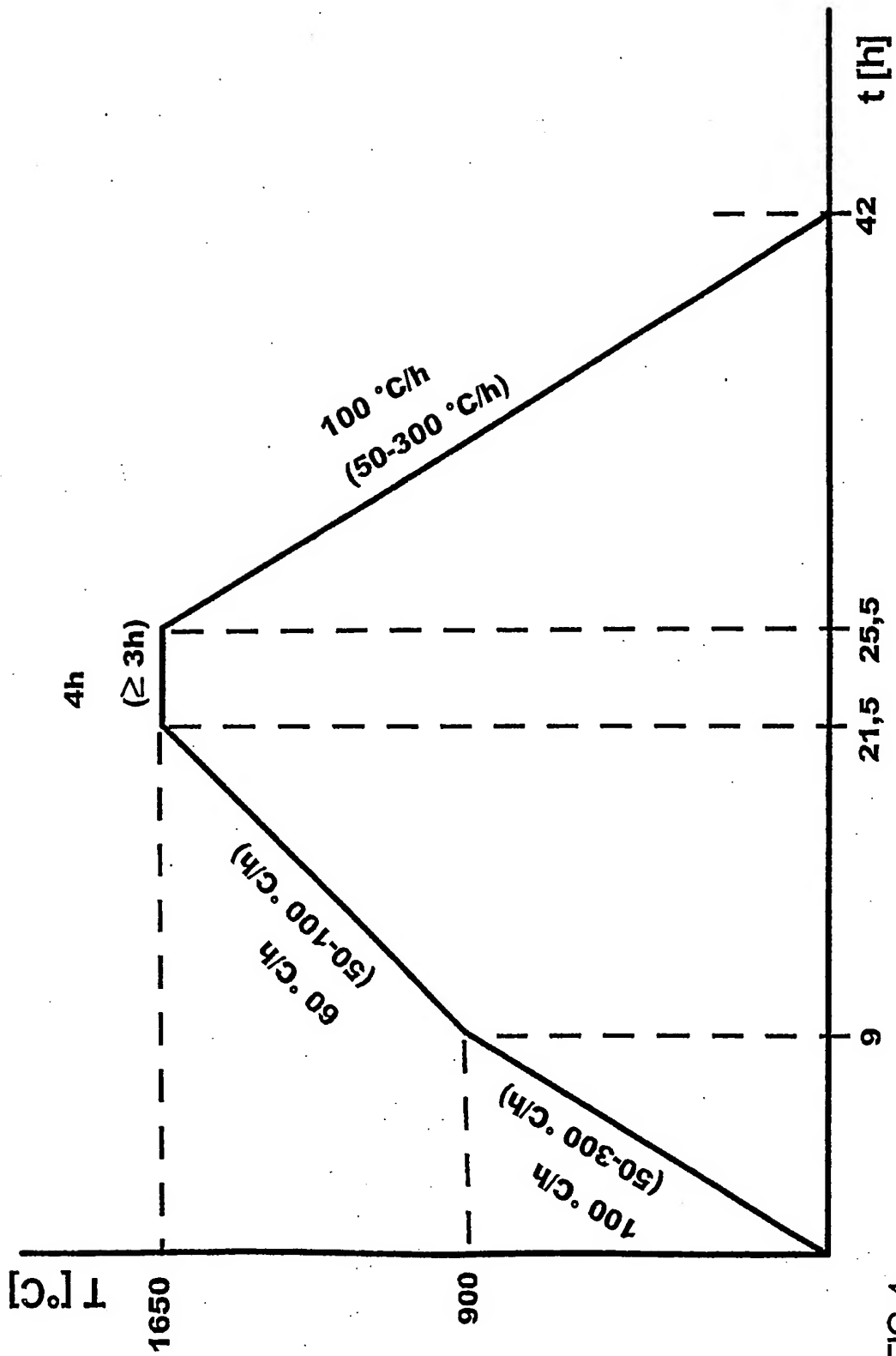


FIG. 4